




**BINDER SYSTEM**

**Patent number:** JP6184953  
**Publication date:** 1994-07-05  
**Inventor:** YURUGEN RAINAASU; HERUBERUTO BIGAA;  
FURITSUTSU PUFUNAA; MAKUSU SHIYUBARUTSU  
**Applicant:** BAYER AG  
**Classification:**  
**- international:** D06P1/44; C08L77/00; C09D17/00; D06P1/52;  
D06P1/54; C08G69/48  
**- european:** C08G73/02A9B; C08G73/02R1; C08L79/02;  
C09D179/02; D06P1/52B4B; D06P5/00B  
**Application number:** JP19930193899 19930712  
**Priority number(s):** DE19924223599 19920717

**Also published as:**

 EP0579081 (A1)  
 DE4223599 (A1)  
 EP0579081 (B1)

**Report a data error here**

**Abstract of JP6184953**

**PURPOSE:** To provide a binder system which is superior in durability and stability, soft, and exhibits a high frictional fastness by blending a specified basic polycondensated product, a specified crosslinking agent and a specified vinyl type (co)polymer. **CONSTITUTION:** (A) 0.5-5 parts by weight of a basic polycondensated product contg. cationic groups obtained by the reaction of polyamine and/or polyamideamine with dichloroethane, (B) 0.1-5 parts by weight of a crosslinking agent preferably contg. 1.0 wt.% of dichloropropanol and/or chloropropane diol in the solid obtained by the reaction of a reaction product of polyamine and epichlorohydrin with a base and the subsequent stabilization with an inorg. acid and/or carboxylic acid, and (C) 0.5-20 parts by weight of a homo or co-polymer of a vinyl compd. are mixed, to obtain a binder system for a pigment printing paste. The paste is stable without any increase nor decrease in viscosity, and provides a soft feeling print.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-184953

(43) 公開日 平成6年(1994)7月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 P 1/44		G 9160-4H		
C 0 8 L 77/00	L Q S	9286-4 J		
C 0 9 D 17/00	P U J	7415-4 J		
D 0 6 P 1/52		9160-4H		
1/54		9160-4H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-193899	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン(番地なし)
(22) 出願日	平成5年(1993)7月12日	(72) 発明者	ユルゲン・ライナース ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクー ゼン1・カール・ルンブーフ・シュトラッセ 57
(31) 優先権主張番号	P 4 2 2 3 5 9 9 . 5	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(32) 優先日	1992年7月17日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バインダーシステム

(57) 【要約】

【構成】 A) カチオン性の基を含みそしてポリアミン (A1) 及び/またはポリアミドアミン (A2) とジクロロエタン (A3) との反応によって得ることができる塩基性重縮合生成物、

B) ポリアミン及びエピクロロヒドリンから得ることができる橋かけ剤であって、引き続き反応生成物と少なくとも一種の塩基との反応、並びに引き続き無機酸及び/またはカルボン酸による安定化によって得られそして好ましくは各々の場合において1.0重量%未満のジクロロプロパノール及び/またはクロロプロパンジオールを固体中に含む橋かけ剤、並びに、所望の場合には、

C) ビニル化合物のホモまたはコポリマーを基にしたバインダーシステム。

【効果】 このバインダーシステムは、顔料捺染ペーストのためのバインダーとして非常に適切である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) カチオン性の基を含みそしてポリアミン(A1)及び/またはポリアミドアミン(A2)とジクロロエタン(A3)との反応によって得ることができる塩基性縮合生成物、

B) ポリアミン及びエピクロロヒドリンから得ることができる橋かけ剤であって、引き続き反応生成物と少なくとも一種の塩基との反応、並びに引き続き無機酸及び/またはカルボン酸による安定化によって得られそして好ましくは各々の場合において1.0重量%未満のジクロロプロパノール及び/またはクロロプロパンジオールを固体中に含む橋かけ剤、並びに、所望の場合には、

C) ビニル化合物のホモまたはコポリマーを基にしたバインダーシステム。

【請求項2】 各々固体に対して、0.5~20、好ましくは0.5~5重量部のA)、0.1~20、好ましくは0.1~5重量部のB)及び、所望の場合には、0.5~40、好ましくは0.5~20重量部のC)をお互いに混合することを特徴とする、請求項1記載のバインダー混合物の製造のための方法。

【請求項3】 請求項1記載のバインダーシステムをバインダーとして使用することを特徴とする、繊維材料の上の顔料塗染のための方法。

【請求項4】 請求項1記載のバインダーシステムを含む顔料塗染ペーストによって塗染された繊維材料。

【請求項5】 請求項1記載のバインダーシステムを含む顔料塗染ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、新しいバインダーシステム、その製造のための方法及び繊維材料の上の顔料塗染のためのその使用に関する。

【0002】繊維材料の上の顔料塗染においては、顔料は、好ましくは熱縮合方法によって、特定のバインダーによって繊維の上に固定される。これらのプリントの堅ろう度特性は、顔料によって決定されるばかりではなくまたバインダーのタイプ及び縮合方法の完全さにも依存する。バインダーはまた材料の風合い(handle)にも影響を与える可能性がある。結果として、望ましくない硬化(hardenening)が起きる可能性がある。

【0003】更にまた、バインダーの耐久性及び安定性も重要である。

【0004】ジイソシアネート及び二第一(diprimary)脂肪族ジアミンから得られるポリ尿素は、ドイツ特許明細書第851,550号中に開示されている。これらの生成物は顔料塗染のための優れたバインダーであることが証明された。しかしながら、これらの生成物の欠点は、それらの耐久性が限られていて、結果として粘度の減少及びプリントの堅ろう度特性における対応する劣化をもたらすことである。

【0005】DE-A 3,914,047は、改善された耐久性によって区別されそしてそれらの使用が特に布の上の柔らかな風合いを示すプリントを導くバインダーを述べている。提案されたバインダーはアジピン酸及びジエチレントリアミンから得られるポリアミドであり、これらのバインダーを、所望の場合には、エピハロゲノヒドリンと二第一脂肪族アミンとの縮合生成物から成る橋かけ剤と組み合わせて使用することが可能である。

10 【0006】適切な橋かけ剤は、一般に、ポリアミドと反応して橋かけされた構造を与えることができる化合物である。このような橋かけ剤の例はドイツ特許明細書第936,328号中に開示されている。橋かけ剤の好ましいグループは、エピハロゲノヒドリン(エピクロロ、エピプロモヒドリン)と二第一脂肪族アミン、例えばビス-(3-アミノプロピル)-メチルアミンまたはビス-(3-アミノプロピル)-アミンとの縮合生成物によって形成される。

20 【0007】ポリアミンとエピクロロヒドリンまたはハロゲノヒドリン基を含む1,3-ジハロゲノ-2-ヒドロキシプロパンとの反応生成物は既知の橋かけ剤である。かくして、例えば、ドイツ特許明細書第1,720,905号、第1,771,043号及び第1,906,450号並びに米国特許明細書第2,926,154号、第3,224,990号及び第3,332,901号は、エピハロゲノヒドリンと塩基性ポリアミドアミン若しくはポリアミンまたはそれらの混合物との自己橋かけする水溶性反応生成物を述べているが、各々の場合において、遊離の塩基性アミノ基の1当量あたり過剰のエピハロゲノヒドリンが使用される。

30 【0008】ドイツ公開特許明細書第2,052,023号の別の既知の方法によれば、エピハロゲノヒドリンとアンモニア及び/またはポリアミンとの反応によって、水溶性で硬化可能な樹脂が得られる。

40 【0009】今まで実際に使用されたそして引用した先行技術の文献によって述べられたバインダーは、ポリアミン及びエピハロゲノヒドリンから得られる橋かけ可能な樹脂を含み、これらの樹脂はポリアミド中の塩基性窒素素に対して1.0~2.5モルのエピハロゲノヒドリンを使用して製造される。

【0010】これらの生成物は、高含量の検出可能であるハロゲノヒドリン基を有し、そしてこれらの基は、十分に橋かけ可能でそして十分に反応性の生成物を得るために必要である。

50 【0011】それらのカチオン性の電荷のために、ハロゲノヒドリン基を含む反応生成物は、セルロース(綿)または羊毛から作られた繊維材料に関して高い親和性を有するけれども、繊維へのそれらの結合は、布塗染ペーストにおける橋かけ剤として使用される時には、一般に不完全である。塗布の形に依存して、例えば塗布ローラ

一の清掃の間に、生成物の一部は未反応の形で廃水に入り、そして有機的に結合されたハロゲンによるその汚染に寄与する。更にまた、既知の生成物は、副生成物、例えば1, 3-ジクロロ-2-プロパノール (DCP) 及び3-クロロ-1, 2-プロパンジオール (CPD) または両方の化合物の対応する異性体を含む。しかしながら、生態上の観点から、DCPの生成は、もし可能ならば、回避するかまたは少なくとも最小に保持しなければならない。実際の塗布においては、布捺染のための先行技術のバインダーシステムの使用は、暗闇中でのそれらの保存に際して得られる生成物の黄変または色相のシフトを導く可能性がある。それ故、本発明の目的は、上で述べた不利益な特性を示すこと無く、繊維材料の上の顔料捺染における使用のために適切である新しいバインダーシステムを提供することであった。

【0012】驚くべきことに、本発明の新しいバインダーシステムは、繊維材料の上の顔料捺染のために使用される時には、プリントの暗 (dark) 黄変を防止しそして更にまた湿式スクラビングにおけるプリントの実質的により高いこすり (rub) 堅ろう度を結果としてもたらすことがここに見い出された。

【0013】従って、本発明は、

A) カチオン性の基を含みそしてポリアミン (A1) 及び/またはポリアミドアミン (A2) とジクロロエタン (A3) との反応によって得ることができる塩基性重縮合生成物、

B) ポリアミン及びエピクロロヒドリンから得ることができる橋かけ剤であって、引き続き反応生成物と少なくとも一種の塩基との反応、並びに引き続き無機酸及び/またはカルボン酸による安定化によって得られそして好ましくは各々の場合において1.0重量%未満のジクロロプロパノール及び/またはクロロプロパンジオールを固体中に含む橋かけ剤、並びに、所望の場合には、

C) ビニル化合物のホモまたはコポリマーを基にしたバインダーシステムに関する。

【0014】このバインダーシステムは、慣用の添加剤、例えば、尿素または乳化剤を更に含むことができるが、これらの添加剤は、好ましくは、カチオン性の性質のもの、例えば、カチオン性増粘剤である。

【0015】好ましくは、本発明のバインダーシステムは、

A) そのカチオン性の基の含量が100gあたり5~10,000ミリ当量、好ましくは100gあたり50~1000ミリ当量であり、そして

A1) 第一、第二及び/若しくは第三アミノ基並びに、所望の場合には、ヒドロキシル基を含む水溶性脂肪族ポリアミン若しくはそれらの混合物、並びに/または

A2)  $\alphaC_2 \sim C_8$ -ジカルボン酸及び

$\beta$ ) 少なくとも二つの第一及び/若しくは第二アミノ基並びに、所望の場合には、第三アミノ基及び/若しくは

ヒドロキシル基を含む水溶性脂肪族ポリアミン若しくはそれらの混合物、並びに、所望の場合には、

$\gamma$ ) 3~12のC原子を有する $\omega$ -アミノ- $\alpha$ -カルボン酸若しくはそれらのラクタム、好ましくはカプロラクタムから誘導される構造単位から成るポリアミドアミンと

A3) ジクロロエタンとの、0.01:1~0.7:1、好ましくは0.05:1~0.4:1のA3)対A1)及びA2)によって導入されるアミノ基の総数の和のモル比での水性溶液中での反応によって得ることができる塩基性重縮合生成物、

B) B1) 第一、第二及び/若しくは第三アミノ若しくはヒドロキシル基を含む水溶性脂肪族ポリアミンまたはそれらの混合物と、

B2) エピハロゲノヒドリンまたは1, 3-ジハロゲノ-2-ヒドロキシープロパンとの、成分B1)の塩基性窒素の1モルあたり成分B2)の0.6~1.8モルのモル比での反応、

B3) B1) 及びB2) から得られる生成物と塩基との、B1) 及びB2) から得られる生成物中のハロゲノヒドリン基の1モルあたり0.05~0.8モルの塩基のモル比での反応、並びに

B4) B3) によって得られる塩基性生成物と無機酸及び/またはカルボン酸との、 $\leq 4$ のpHに達するまでの反応によって得ることができる橋かけ剤、並びに、所望の場合には、

C) ビニル化合物のホモまたはコポリマーを基にしたバインダーシステムである。

【0016】適切な塩基性重縮合生成物A) は、好ましくは、ポリアミドアミンA2) から得ることができるもの、好ましくはアジピン酸またはグルタル酸 (A2 $\alpha$ ) とジエチレントリアミンまたはトリエチレントラミン (A2 $\beta$ ) 及び、所望の場合には、カプロラクタム (A2 $\gamma$ ) とのA1) 及びA2) によって導入される塩基性窒素の総量の1モルあたり0.01~0.7モルのジクロロエタンとの反応による縮合生成物である。

【0017】好ましいポリアミドアミンA2) は、1:0.90~1:1.10のモル比のアジピン酸とジエチレントリアミンとの縮合生成物である。それらは、500g/モル~10,000g/モルの重量平均 ( $M_w$ ) として測定された分子量を有し、そして100gの固体樹脂あたり200~1000ミリ当量の塩基性窒素を含む。ポリアミドアミンA2) は、好ましくは、水性50%濃度溶液として使用される。

【0018】更にまた、適切な重縮合生成物A) は、ポリアミンA1) から、好ましくはジエチレントリアミン、テトラミン、ペンタミン、ヘキサミン若しくはより高次の同族体、またはビス- (3-アミノプロピル) メチルアミンから、1モルの塩基性窒素あたり0.01~0.7モルのジクロロエタンとの反応によって得ること

ができるものである。特に好ましいポリアミンA1)は、ビスー(3-アミノプロピル)メチルアミン及びジエチレントリアミンである。

【0019】これらの重縮合生成物A)の製造は、それ自体は知られていてそして、例えば、DE-A 2, 756, 489、DE-A 3, 721, 057、DE-A 2, 756, 431、EP-A 0, 002, 475及びDE 1, 771, 814中に述べられている。

【0020】ポリアミドアミンA2)は、好ましくは、 $\alpha$ )、 $\beta$ )及び、所望の場合には、 $\gamma$ )の、0.8:1 10 $\sim$ 1.2:1の $\beta$ : $\alpha$ のモル比及び0 $\sim$ 2.5:1の $\gamma$ : $\alpha$ のモル比での反応によって得ることができる縮合生成物である。

【0021】塩基性重縮合生成物A)は、一般に、100gの固体あたり、プロトン化された及び/または第四化された(quaternised)アミノ基の形で存在するカチオン性の基の5 $\sim$ 10,000ミリ当量を含\*

\*む。

【0022】重縮合生成物A)は、分岐されていてそして約1000 $\sim$ 10<sup>7</sup>g/モルの範囲の広い分子量分布を有する。

【0023】これらの重縮合生成物A)の10 $\sim$ 30%濃度の溶液は、30 $\sim$ 700mPa. s (20℃)の粘度を示す。

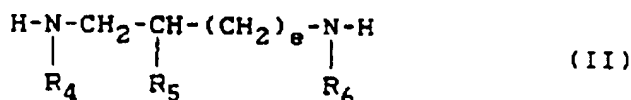
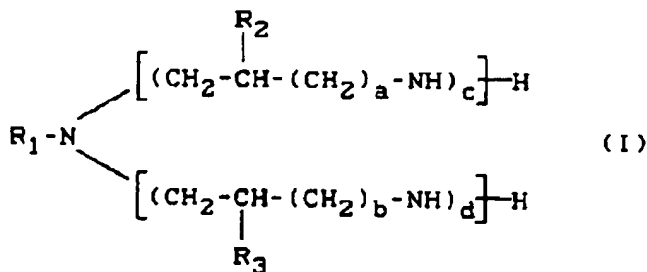
【0024】橋かけ剤B)は、好ましくは1,000 $\sim$ 200,000g/モル、特に2,000 $\sim$ 100,000g/モルの重量平均として測定された分子量(M<sub>r</sub>)を有する。

【0025】特に好ましくは、本発明によるバインダーシステムは、

B1)式(I)若しくは(II)

【0026】

【化1】



【0027】〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>6</sub>は、お互いに独立に、水素または置換されていない若しくはヒドロキシル若しくはアミノ置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>5</sub>は、お互いに独立に、水素、メチルまたはエチルを表し、a、b及びeは、お互いに独立に、0 $\sim$ 4の整数を表し、c及びdは、お互いに独立に、1 $\sim$ 6の整数を表す〕の水溶性ポリアミン若しくはそれらの混合物、並びに/または1,2-アルキレンジアミンの重合によって製造されるポリ(アルキレンジアミン)と、

B2)エピハロゲノヒドリンまたは1,3-ジハロゲノ-2-ヒドロキシプロパンとの、成分B1)の塩基性窒素の1モルあたり成分B2)の0.7 $\sim$ 1.5モル、好ましくは0.9 $\sim$ 1.2モルのモル比での反応、並びに

B3)B1)及びB2)から得られる生成物と塩基との、B1)及びB2)から得られる生成物のハロゲノヒドリン基の1モルあたり0.05 $\sim$ 0.8モル、好ましくは0.1 $\sim$ 0.6モルの塩基のモル比での反応、並びに

B4)B3)によって得られる塩基性生成物とハロゲン

30 含有無機酸及び/またはカルボン酸との、 $\leq$ 4、好ましくは2 $\sim$ 4のpHに達するまでの反応によって得ることができる橋かけ剤B)を含む。

【0028】橋かけ剤B)の水溶液は、25℃でそして5 $\sim$ 35重量%、好ましくは10 $\sim$ 30重量%の固体含量で15 $\sim$ 400mPa. s、好ましくは20 $\sim$ 300mPa. sの粘度を示す。

【0029】好ましい橋かけ剤B)は、ビスー(3-アミノプロピル)-メチルアミンとエピクロロヒドリンとの低塩素重縮合生成物である。

【0030】橋かけ剤B)の製造は、好ましくは、水性媒体中で実施される。しかしながら、その他の極性溶媒、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、イソプロパノール、エタノール、メタノール、tert.-ブタノール、ジメチルホルムアミドまたはこれらと水との混合物もまた使用することができる。

【0031】出発成分B1)、B2)は、まず、反応混合物中のエピクロロヒドリン含量が0.1%未満になるまで、10 $\sim$ 40℃の温度で20分 $\sim$ 20時間の間、水

または上で述べたその他の極性溶媒またはこれらと水との混合物中の15~60重量%濃度、好ましくは20~50重量%濃度の溶液として反応させられる。次に、この反応を、20~95℃、好ましくは30~80℃の温度で続ける。最後には、混合物の溶液粘度が300mPa・s (25℃) に到達した時に、早過ぎる橋かけを防止するために更なる溶媒を添加しなければならない。

【0032】重縮合はまだ進行しているけれども、次に、20~95℃、好ましくは30~80℃の温度でB3) による塩基によってpHを7.0~14、好ましくは7.5~12にする。

【0033】塩基を添加する前に、反応混合物を15~30%の固体含量に希釈することが好ましい。

【0034】特に適切な塩基は、無機塩基、例えばNaOH、KOH、LiOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>、NR<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>である。

【0035】無機塩基の中で、特に好ましいのは、NH<sub>3</sub>、NaOH及び/またはKOHである。更にまた、特に適切な塩基は、それらの活性な形でCl<sup>-</sup>を吸収するマクロ多孔性 (macroporous) アニオン交換体、例えば商業的に入手できる製品であるLEVATIT<sup>(TM)</sup> MP 600及びDOWEX<sup>(TM)</sup> SARである。上で述べた塩基は、単独でまたはお互いの混合物として用いることができる。塩基としてマクロ多孔性アニオン交換体を使用する場合には、20℃~95℃の温度での好ましくは15分~8時間の接触時間の後で、反応混合物から固体粒子を分離することが好ましい。

【0036】塩基性のpHを維持しながら、次に、反応混合物を、混合物が15~400mPa・s (25℃) の溶液粘度を示すまで、10分~10時間、好ましくは15分~8時間の間、攪拌する。

【0037】重縮合を中断するために、次に、B4) による酸または酸誘導体を、溶液のpHが≤4、好ましくは2.0~4に達するような量で添加する。

【0038】特に適切な酸または酸誘導体は、

1. 鉱酸またはこれらの酸の酸性誘導体、例えばスルファミン酸、亜硫酸、塩酸、硝酸、そして特に硫酸及びリン酸、特に好ましくは塩酸、
2. 所望の場合にはヒドロキシル基を含んで良いモノ若しくはポリカルボン酸またはこれらの酸の誘導体、例えば酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、蟻酸及びクエン酸、特に好ましくは蟻酸及び酢酸またはこれらの混合物である。

【0039】次に、仕上げられた生成物の固体含量を、真空中での溶媒の部分的な除去によってまたは溶媒の添加によって所望の含量にする。

【0040】述べて良いポリアミン (I) は、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレ

ンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、ヘプタエチレンオクタミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレントトラミン、ビス-(3-アミノプロピル)-メチルアミン、ビス-(3-アミノプロピル)-エチルアミン、ビス-(3-アミノプロピル)-2-ヒドロキシ-エチルアミン、ジヘキサメチレントリアミン、またはこれらの混合物であり、そして好ましいポリアミンIは、ジエチレントリアミン及びビス-(3-アミノプロピル)-メチルアミンである。

【0041】述べて良いジアミン (II) は、エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-エチレンジアミン、N,N'-ジメチル-エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、N-メチル-1,3-ジアミノプロパン及び1,6-ジアミノヘキサン、好ましくはエチレンジアミンである。

【0042】好ましい1,2-アルキレンイミンB1) はエチレンイミンである。B2) の好ましい例は、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン及び1,3-ジクロロ-2-ヒドロキシプロパンである。

【0043】本明細書中では、“水溶性”という術語は、“水溶性”ポリアミンは20℃で100gの水あたり2gの溶解度を有し、均一な1相の溶液を与えることを意味する。

【0044】pH、濃度、温度及び反応時間を適切に選択することによって、広い範囲の粘度の橋かけ剤を製造することが可能であるが、縮合生成物の早過ぎる橋かけを回避しなければならないので、最大粘度は生成物の溶解度によって限定される。縮合反応は、酸の添加によっていつでも中断することができる。この酸の添加は、縮合生成物の安定化を行う。縮合生成物は、アルカリ性のpH領域でまたは乾燥若しくは約100℃の温度への加熱に際して自己橋かけによって反応して、水不溶性生成物を与える。

【0045】所望の場合には、本発明によるバインダーシステムは、ビニル化合物のホモまたはコポリマーC)、好ましくは酢酸ビニル、メタクリル酸、アルキル(メチル、エチル、ブチル)メタクリレート、アクリル酸、アルキル(メチル、エチル、ブチル)アクリレート、アクリロニトリル、ジクロロエタン、ブタジエン、スチレン、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルアルキルエーテル(ビニルメチルエーテル)、ビニルアルコールホモポリマー若しくはコポリマーまたはそれらの混合物を含む。このような(コ)ポリマーは、例えばドイツ特許明細書第908,133号及びフランス特許明細書第1,044,736号中に開示されている。特に好ましくは、ブチルアクリレート、1,1-ジクロロエタン及び、所望の場合には、メタクリル酸コポリマーが使用される。

【0046】本発明によるバインダーシステムを製造するためには、各々固体に対して、0.5~20、好ましくは0.5~5重量部のA)、0.1~20、好ましくは0.1~5重量部のB)及び、所望の場合には、0.5~40、好ましくは0.5~20重量部のC)をお互いに混合する。水による希釈は、例えば、15~40重量%、好ましくは15~35重量%の固体含量を有するバインダーシステムの水溶性またはエマルジョンを与える。

【0047】技術的に簡単でそして容易に扱うことができる条件下で、述べられた方法は、40重量%までの固体含量を有するバインダーシステムの水溶性またはエマルジョンを与え、そしてこれらの溶液またはエマルジョンは、顔料含有捺染ペーストのためのバインダーとして有利に使用することができる。A)、B)及び、所望の場合には、C)をお互いに混合することによって得ることができる本発明によるバインダーシステムは、約24時間のポットライフを有する。

【0048】酸、例えば、酢酸の添加によって、A)、B)及びC)から成る本発明によるバインダーシステムの保存寿命を増すことができる。4~6のpH値では、4週間までの保存寿命が得られる。

【0049】従って、本発明は、更にまた、バインダーとして本発明によるバインダーシステムを使用することを特徴とする、繊維材料の上の顔料捺染のための方法に関する。

【0050】好ましくは15~35重量%の固体含量を有する本発明によるバインダーシステムの水溶性またはエマルジョンを、好ましくは、繊維材料の上の顔料捺染のためのバインダーとして使用する。

【0051】本発明による方法は、好ましくは、布(織られた繊維及び編まれた繊維)、特に綿若しくは短繊維ビスコースまたは合成繊維、例えばポリアミド、ポリエステル若しくはポリアクリロニトリルとの混合糸から作られた布の上の顔料捺染のために役立つが、それはまた、他の繊維材料、例えば紙を捺染するために、特に壁紙捺染において使用することもできる。

【0052】本発明による方法の履行は、実際には、顔料及び本発明によるバインダーシステムから、直接にまたはその個々成分A)、B)、及び、所望の場合には、C)及び顔料からのどちらかで、捺染ペーストを製造し、そして捺染装置中でこの捺染ペーストによって繊維材料を捺染し、そして引き続いて、適切な場合には高められた温度で縮合させることによって、それ自体は既知のやり方で行われる。

【0053】捺染ペーストの早過ぎる濡れは、pHを4~6の値に設定することによって防止することができる。

【0054】本発明の捺染ペーストは、更に、慣用の添加剤、例えば酸(酢酸)、尿素、乳化剤、増粘剤(重油

(heavy petrol)、ヒドロキシエチルセルロース、カチオン性膨潤増粘剤)、防しわ、剛化、軟化または艶消剤を含んで良い。任意の慣用の有機または無機顔料が顔料として適切である。

【0055】プリントの固着は、例えば、室温での14日間の貯蔵によってまたは90~150℃での熱処理(滞留時間は数分)によって、中性の蒸煮によってまたは50~80℃でのアルカリ性浴(1リットルあたり3~5gのNaOH 38°ボメ)によって行うことができる。

【0056】得られるプリントは、基体を損なうことの無い(柔らかな風合い)良好な堅ろう度特性によって区別される。

【0057】本発明による方法に従って使用されるバインダーシステム及び従ってまた布捺染ペースト(固着前)は、かなり比較的低い量の有機的に結合されたハロゲン並びに比較的少ない1,3-ジクロロ-2-プロパノール(DCP)及び3-クロロ-1,2-プロパンジオール(CPD)並びにそれらの異性体を含み、そして生態上の観点から本質的に一層進歩的である。

【0058】かくして、先行技術と比較して、橋かけ剤B)の有機塩素含量は、60~95%だけ減らされ、そしてDCP含量及びCPD含量は99.9%までだけ減らされる。

【0059】本発明による方法のために使用されるバインダーシステムは、フィルム形成特性を有する。

【0060】更にまた、繊維材料に塗布する時に、本発明によるバインダーシステムは、一方では、それはプリントの乾燥に際して非常に急速に橋かけされるが、他方では、それは約50℃の温度まで酸性水性溶液中で非常に安定であり、これは捺染ペーストの耐久性に望ましい効果を有するという、先行技術と比較した大きな利点を有する。

【0061】本発明によるバインダーシステムを使用する時には、捺染ペースト中で増粘剤を使用することは必要ではないが、これは、より良い取り扱い及び捺染された布のより良い洗濯堅ろう度を結果としてもたらす。本発明によるバインダーシステムは、先行技術から知られているバインダーと比較して、得られるプリントの改善された光堅ろう度によって区別される。更にまた、得られる布プリントの色堅ろう度特性は、暗闇中での貯蔵に際して優れている。

【0062】更にまた、本発明によるバインダーシステムを使用する顔料捺染においては、驚くべきことに得られるプリントの堅ろう度特性における実質的な改善が、DE-A 3,914,047中に開示されたバインダー及び活性化化合物の同じ使用と比較して湿式スクラビングにおいて達成される。

【0063】本発明によるバインダーシステムが、

アジピン酸

1.000モル

11

ジエチレントリアミン 1.025モル  
ジクロロエタン 0.090モル

(17%濃度溶液は、23℃及びpH6~8で80mPa.sの粘度を有する)から得られる重縮合生成物A)を含む場合には、特に良好な結果が得られる。

【0064】

【実施例】

実施例1橋かけ剤B)の製造

5.06kgのN,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミンを36.59kgのH<sub>2</sub>O中に溶解する。20~25℃の初期温度で、10.63kgのエピクロロヒドリンを、内部温度が35℃未満に留まるようなやり\*

固体含量:	20.0%
pH:	2.7
粘度(25℃):	50mPa.s
有機塩素含量:	1.0重量%
1,3-ジクロロ-2-プロパノール含量:	0.05%
3-クロロ-1,2-プロパンジオール含量:	0.02%

実施例2橋かけ剤B)の製造

509gのN,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミンを窒素雰囲気下で3567gのH<sub>2</sub>O中に溶解する。20~25℃で、1020gのエピクロロヒドリンを滴加する。30℃での攪拌を30分間続け、そしてこの混合物を55℃で90分間加熱する。次に3397g※

固体含量:	20.0%
pH:	2.6
粘度(25℃):	45mPa.s
有機塩素含量:	0.95重量%
1,3-ジクロロ-2-プロパノール含量:	<0.01%
3-クロロ-1,2-プロパンジオール含量:	<0.005%

実施例3橋かけ剤B)の製造

61.8gのN,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミンを420.1gのH<sub>2</sub>O中に溶解する。20~25℃の初期温度で、112.8gのエピクロロヒドリンを、内部温度が30℃未満に留まるようなやり方で45~90分の期間にわたって攪拌しながら窒素雰囲気下で初期に導入された溶液中にポンプ注入する。攪拌を窒素下で30℃~35℃で3時間続ける。次に、この混合★

固体含量:	20.0%
pH:	2.7
粘度(25℃):	50mPa.s
有機塩素含量:	1.4重量%
1,3-ジクロロ-2-プロパノール含量:	0.01%
3-クロロ-1,2-プロパンジオール含量:	0.05%

実施例4塩基性重縮合生成物Aの製造

a) 146gのアジピン酸及び105.6gのジエチレ

12

\*方で45~90分の期間にわたって攪拌しながら窒素雰囲気下で初期に導入された溶液中にポンプ注入する。冷却によって温度を35℃未満に維持する。攪拌を30℃~35℃で更に30分間続ける。次に、この混合物を55℃で90分間攪拌する。次に34.85kgのH<sub>2</sub>Oを添加し、そして45%濃度のNaOHによってpHを10にする。所望の粘度に達するまでpH10及び40℃でそれを攪拌する。次に4.89kgの濃HCl及び1.66kgの酢酸によってpHを2.5~3にする。必要な場合には、見い出される固体含量に依存して、生成物を短時間脱気またはH<sub>2</sub>Oで希釈する。

【0065】

20%のH<sub>2</sub>Oを添加し、そしてNaOHによってpHを10にする。所望の粘度に達するまでpH10及び40℃で約100分間この混合物を攪拌する。次に289gの濃H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加すると、結果として2.5~3.0のpHになる。

【0066】

★物を50℃で60分間攪拌する。次に342gのH<sub>2</sub>Oを添加し、そして45%濃度のNaOHによってpHを7で保持する。所望の粘度に達するまでpH10及び45℃でそれを攪拌する。次に51.5gの濃HCl及び11.6gの酢酸によってpHを2.5~3にする。必要な場合には、見い出される固体含量に依存して、生成物を短時間脱気またはH<sub>2</sub>Oで希釈する。

【0067】

ントリアミンを、水の脱離(蒸留物 36g)によって180~200℃で縮合させる。このようにして得られるポリアミド溶融物をH<sub>2</sub>O中に溶解して、50%濃度



の溶液を生成させる。

【0068】

粘度 (20℃) : 450 mPa. s

pH : 11.5

塩基性N含量 : 500 meq / 100 g (固体樹脂に対して)

b) この溶液を25%の固体含量に希釈しそして125℃に加熱する。次に、ジクロロエタンを連続的にオートクレーブ中にポンプ注入する。20 mPa. s (20℃)の粘度に達するとすぐにジクロロエタンの添加を中

断する。  
【0069】溶液のサンプルが50~100 mPa. s (20℃)の粘度及び15%の固体含量を有するまで、縮合を続ける。次に、オートクレーブを脱気し、そして反応混合物を真空中で脱気する。

【0070】

pH : 7.5~8.0

固体含量 : 17%

粘度 : 80 mPa. s

#### 実施例5

70重量部の1, 1-ジクロロエタン及び30重量部のブチルアクリレートから成るコポリマーラテックスを、商業的に入手できるスルホン化された長鎖のパラフィン系炭化水素 (Mersolate) のナトリウム塩の5%濃度の水性溶液の150重量部中のモノマーの混合物の100重量部の、2 ccmの1NのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及び0.6重量部のナトリウムパラフィンスルフィネート (Me pasin Sulphinate) を添加しての圧力オートクレーブ中での20℃でのモノマーの完全な転化までの重合によって製造する。15時間の重合時間の後

で、それは39.5%のポリマー含量を有する。  
【0071】100~200重量部のこのラテックスを、2モルのスチレン及び1モルのフェノールから得られる反応生成物の5重量部と混合し、引き続いてエトキシ化し (約13.5のエチレンオキシド単位) そして実施例4による塩基性重縮合生成物の40~60重量部と混合する。24.4~18.8重量%の水、0.6~1.2重量%の乳化剤 (エトキシ化されたラウリルアルコール) 及び75~80重量%の重油 (140~200℃、好ましくは160~190℃の沸騰範囲及び>30℃の発火温度によって特徴付けられる) から成る重油エマルジョンの785~615重量部を添加し、そしてこの混合物を20~30重量部の酢酸によって4.3~5.0のpHにする。加えて、エピクロロヒドリン及びビス- (3-アミノプロピル) -メチルアミンから得られる実施例1からの重縮合生成物の20%濃度の溶液の50~100重量部を添加する。20~40重量部の尿

ment Blue 15) を添加する。

【0072】実施例6

実施例1からの生成物の代わりに50~100重量部の実施例2からの橋かけ剤を使用する以外は、実施例5を繰り返す。

【0073】実施例7

実施例1からの生成物の代わりに50~100重量部の実施例3からの橋かけ剤を使用する以外は、実施例5を繰り返す。

10 【0074】実施例8

重油の代わりに300~400重量部の4%濃度の水性ヒドロキシエチルセルロース溶液を使用する以外は、実施例5を繰り返す。

【0075】実施例9

重油の代わりに約70重量部の、約30%の活性化化合物含量を有するカチオン性合成増粘剤を使用する以外は、実施例5を繰り返す。

【0076】実施例10

前記フタロシアニン顔料の代わりに40重量部までのアゾ顔料 (C. I. Pigment Yellow 83若しくはC. I. Pigment Red 146) または60重量部までのカーボンブラックまたは400重量部までの二酸化チタン顔料を使用する以外は、実施例5を繰り返す。

【0077】実施例11

前記フタロシアニン顔料の代わりに200重量部までの二酸化チタン顔料または80重量部までのアゾ顔料 (C. I. Pigment Yellow 83若しくはC. I. Pigment Orange 34) または80重量部までのフタロシアニン顔料 (C. I. Pigment Blue 15若しくはC. I. Pigment Green 7) を使用する以外は、実施例5を繰り返す。

#### 実施例12

実施例5~11からの捺染ペーストを、回転スクリーン捺染方法によってパターンに従って織られたまたは編まれた綿の布に塗布する。プリントを140℃で4分間乾燥すると、柔らかい風合いと組み合わせられた良好な摩耗堅ろう度特性を有するプリントが得られる。

40 【0078】実施例13

実施例5~11による捺染ペーストを、スクリーン捺染またはローラー捺染方法によってパターンに従って、綿、短繊維ビスコース、または合成ポリアミド、ポリエステル若しくはポリアクリロニトリル繊維との混合糸から作られた織られたまたは編まれた布に塗布する。

【0079】室温での14日間の貯蔵による、90~150℃での熱処理による、中性の蒸煮による、または50~80℃でのアルカリ性浴 (1リットルあたり3~5gのNaOH 38°ボーメ) による適切な固着の後で、柔らかい風合いと組み合わせられた良好な摩耗堅

う度特性を有するプリントが得られる。

【0080】本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

【0081】1) A) カチオン性の基を含みそしてポリアミン (A1) 及び/またはポリアミドアミン (A2) とジクロロエタン (A3) との反応によって得ることができる塩基性重縮合生成物、

B) ポリアミン及びエピクロロヒドリンから得ることができる橋かけ剤であって、引き続き反応生成物と少なくとも一種の塩基との反応、並びに引き続き無機酸及び/またはカルボン酸による安定化によって得られそして好ましくは各々の場合において1.0重量%未満のジクロロプロパノール及び/またはクロロプロパンジオールを固体中に含む橋かけ剤、並びに、所望の場合には、

C) ビニル化合物のホモまたはコポリマーを基にしたバインダーシステム。

【0082】2) A) そのカチオン性の基の含量が100gあたり5~10,000ミリ当量、好ましくは100gあたり50~1000ミリ当量であり、そして

A1) 第一、第二及び/若しくは第三アミノ基並びに、所望の場合には、ヒドロキシル基を含む水溶性脂肪族ポリアミン若しくはそれらの混合物、並びに/または

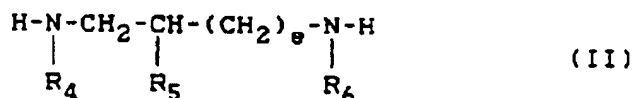
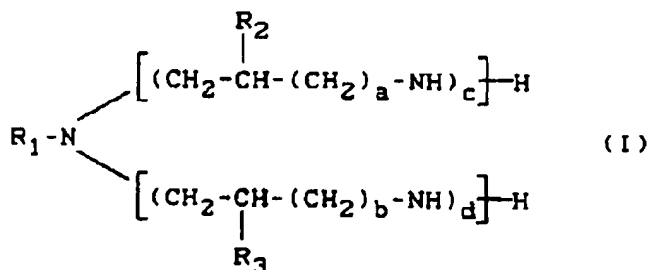
A2) α) C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>-ジカルボン酸及び

β) 少なくとも二つの第一及び/若しくは第二アミノ基並びに、所望の場合には、第三アミノ基及び/若しくはヒドロキシル基を含む水溶性脂肪族ポリアミン若しくはそれらの混合物、並びに、所望の場合には、

γ) 3~12のC原子を有するω-アミノ-α-カルボン酸若しくはそれらのラクタム、好ましくはカプロラクタムから誘導される構造単位から成るポリアミドアミンと

A3) ジクロロエタンとの、0.01:1~0.7:

1、好ましくは0.05:1~0.4:1のA3) 対A\*



【0086】〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>6</sub>は、お互いに独立に、水素または置換されていない若しくはヒドロキシル-若しくはアミノ-置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキル基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>5</sub>は、お互いに独立に、水素、メチルまたはエチルを表し、a、b及びeは、お互いに

\* 1) 及びA2) によって導入されるアミノ基の総数の和のモル比での水性溶液中での反応によって得ることができる塩基性重縮合生成物、

B) B1) 第一、第二及び/若しくは第三アミノ若しくはヒドロキシル基を含む水溶性脂肪族ポリアミンまたはそれらの混合物と、

B2) エピハロゲノヒドリンまたは1,3-ジハロゲノ-2-ヒドロキシープロパンとの、成分B1)の塩基性窒素の1モルあたり成分B2)の0.6~1.8モルのモル比での反応、

B3) B1) 及びB2) から得られる生成物と塩基との、B1) 及びB2) から得られる生成物中のハロゲノヒドリン基の1モルあたり0.05~0.8モルの塩基のモル比での反応、並びに

B4) B3) によって得られる塩基性生成物と無機酸及び/またはカルボン酸との、≤4のpHに達するまでの反応によって得ることができる橋かけ剤、並びに、所望の場合には、

C) ビニル化合物のホモまたはコポリマーを基にした、上記1に記載のバインダーシステム。

【0083】3) 使用される塩基性重縮合生成物A) がポリアミドアミンA2) から得ることができるもの、好ましくはアジピン酸またはグルタル酸とジエチレントリアミンまたはトリエチレンテトラミン及び、所望の場合には、カプロラクタムとのA1) 及びA2) によって導入される塩基性窒素の総量の1モルあたり0.01~0.7モルのジクロロエタンとの反応による縮合生成物であることを特徴とする、上記1または2に記載のバインダーシステム。

【0084】4) 使用される橋かけ剤B) が、

B1) 式(I) 若しくは(II)

【0085】

〔化2〕

独立に、0~4の整数を表し、c及びdは、お互いに独立に、1~6の整数を表す] の水溶性ポリアミン若しくはそれらの混合物、並びに/または1,2-アルキレンイミンの重合によって製造されるポリ(アルキレンイミン)と、

17

B 2) エピハロゲノヒドリンまたは1, 3-ジハロゲノ-2-ヒドロキシプロパンとの、成分B 1) の塩基性窒素の1モルあたり成分B 2) の0. 7~1. 5モル、好ましくは0. 9~1. 2モルのモル比での反応、並びに

B 3) B 1) 及びB 2) から得られる生成物と塩基との、B 1) 及びB 2) から得られる生成物のハロゲノヒドリン基の1モルあたり0. 05~0. 8モル、好ましくは0. 1~0. 6モルの塩基のモル比での反応、並びに

B 4) B 3) によって得られる塩基性生成物とハロゲン含有無機酸及び/またはカルボン酸との、 $\leq 4$ 、好ましくは2~4のpHに達するまでの反応によって得ることができる橋かけ剤であることを特徴とする、上記1から3のいずれか一つに記載のバインダーシステム。

【0087】5) 酢酸ビニル、メタクリル酸、アルキル(メチル、エチル、ブチル)メタクリレート、アクリル酸、アルキル(メチル、エチル、ブチル)アクリレート、アクリロニトリル、ジクロロエタン、ブタジエン、スチレン、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルアルキルエーテル(ビニルメチルエーテル)、ビニルア

18

ルコールホモポリマー若しくはコポリマーまたはそれらの混合物がC) として使用されることを特徴とする、上記1から4のいずれか一つに記載のバインダーシステム。

【0088】6) 各々固体に対して、0. 5~20、好ましくは0. 5~5重量部のA)、0. 1~20、好ましくは0. 1~5重量部のB) 及び、所望の場合には、0. 5~40、好ましくは0. 5~20重量部のC) をお互いに混合することを特徴とする、上記1から5のいずれか一つに記載のバインダー混合物の製造のための方法。

【0089】7) 上記1から5のいずれか一つに記載のバインダーシステムをバインダーとして使用することを特徴とする、繊維材料の上の顔料捺染のための方法。

【0090】8) 繊維材料が布であることを特徴とする、上記7に記載の方法。

【0091】9) 上記1から5のいずれか一つに記載のバインダーシステムを含む顔料捺染ペーストによって捺染された繊維材料。

【0092】10) 上記1から5のいずれか一つに記載のバインダーシステムを含む顔料捺染ペースト。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

// C 0 8 G 69/48

識別記号

NRH

弁内整理番号

9286-4 J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ヘルベルト・ピガー

ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクー  
ゼン1・ホーエシュトラッセ25

(72)発明者 フリッツ・ブフナー

ドイツ連邦共和国デー5000ケルン50・ブリ  
ュツケンシュトラッセ46

(72)発明者 マクス・シュバルツ

ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクー  
ゼン3・アムバツサートウルム18